Über die Reduktion des Zinkoxyds durch Kohlenstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Friedrich Schubart

aus Bremen.

AGAD.
GD.BAT
BIBL.

Marburg

R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser)

1914.

Über die Reduktion des Zinkoxyds durch Kohlenstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Friedrich Schubart

aus Bremen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Marburg

R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser)

1914.

Von der Philosophischen Fakultät angenommen am 18. Februar 1914.
Berichterstatter: Prof. Dr. A. Thiel.

Dem Andenken meiner Mutter.

Einleitung.

Zur technischen Darstellung des Zinks erhitzt man Zinkoxyd mit Kohle. Dabei erfolgt eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Die Temperatur dieser Reaktion liegt bei heller Rotglut, um ein Beträchtliches über dem Siedepunkt des Zinks (920°), sodaß das entstehende Zink gasförmig entweicht und erst außerhalb der Reaktionsgefäße verdichtet werden kann. Die technischen Angaben über die Höhe der Reaktionstemperatur lauten auf 1100—1300°.[1]) Johnson[2]) bestimmte die Temperatur der Reaktion genauer, indem er die Reaktionsprodukte in einem Tiegel mit enger Öffnung erhitzte und die Temperatur beobachtete, bei welcher brennender Zinkdampf aus der Öffnung entwich. Er fand als Reaktionstemperatur 1033°.

Die Tatsache, daß bei der Reduktion des Zinkoxyds gasförmige Produkte entstehen, sowie die Lage der Reaktionstemperatur, lassen den Vorgang als ein Analogon zur Reduktion des Kaliumkarbonats mit Kohle erscheinen. Auch diese Reaktion verläuft bei heller Rotglut und liefert entsprechend der Gleichung

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$$

nur gasförmige Produkte.

---

1) Ost, chem. Technol. 1907.
2) Elektrochem. Ind. 1904, 185.

Die Analogie erscheint um so gerechtfertigter, als uns die Phasenregel lehrt, daß beide Vorgänge, die Reduktion des Zinkoxydes und die des Kaliumkarbonats, durch Gleichgewichte bedingt werden von solcher Art, daß die Reduktionstemperatur durch den Druck bestimmt wird.

Geben wir der Phasenregel die Form

$$P + F = B + 2,$$

wo P die Anzahl der Phasen, F die Anzahl der Freiheiten, B die Anzahl der Bestandteile ist, so ergibt sich:

a) Für die Reduktion des Zinkoxyds: Zwei feste Phasen, das Zinkoxyd und die Kohle, eine gasförmige Phase, das homogene Gemisch von Zinkdampf und Kohlenoxyd, im Ganzen also drei Phasen. Die Anzahl der Bestandteile, die notwendig und hinreichend sind, um das ganze System aufzubauen und die Zusammensetzung jeder Phase auszudrücken, ist drei, nämlich Zink, Kohlenstoff und Sauerstoff. Somit ist $B = 3$, und es gilt

$$3 + F = 3 + 2,$$
$$F = 2.$$

Die eine dieser beiden Freiheiten besteht darin, daß die Zusammensetzung der Phasen variiert werden kann, was bei der Gasphase von Bedeutung ist. Bei der vorliegenden Reaktion wird auf diese Freiheit aber von vornherein verzichtet, weil wir die Bestandteile der Gasphase, Zinkdampf und Kohlenoxyd sich ja aus dem vorhandenen Zinkoxyd und Kohlenstoff entwickeln lassen, und infolgedessen die prozentische Zusammensetzung der Gasphase durch die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung festgelegt ist. Zinkdampf und Kohlenoxyd entstehen in aequimolekularen Mengen. Unter diesen Verhältnissen bleibt also in praxi nur eine Freiheit übrig, woraus hervorgeht, daß Druck und Temperatur einander eindeutig beistimmen.

b) Für die Reduktion des Kaliumkarbonats ergibt sich das Gleiche: Es treten drei Phasen auf, eine feste, die Kohle, eine flüssige, das Kaliumkarbonat, eine gasförmige, der Kaliumdampf und das Kohlenoxyd. Es ist also $P = 3$. Die Anzahl der Bestandteile ist wiederum drei: Kalium, Kohlenstoff und Sauerstoff, oder: Kaliumoxyd, Kohlenstoff und Sauerstoff, oder: Kalium, Kohlenstoff und Kohlenoxyd. Wir haben also die Gleichung:

$$3 + F = 3 + 2,$$
$$F = 2.$$

Auch hier wird in praxi auf die Freiheit der beliebigen Zusammensetzung der Gasphase verzichtet, es bleibt also für Druck und Temperatur nur eine Freiheit. Das System ist unter der angegebenen Voraussetzung univariant.

Die Reduktionen des Zinkoxyds und Kaliumkarbonats erfolgen also beide in der Weise, daß Druck und Temperatur einander bestimmen. Die beiden Vorgänge sind deshalb durchaus einer Verdampfung bezw. Sublimation zu vergleichen: Bei gegebenem Außendruck tritt die Reaktion bei der Temperatur ein, bei der die gasförmigen Reaktionsprodukte jenen Außendruck überwinden.

Diese Analogie wird durch die Anwendung des Prinzips von Le Chatelier insofern erweitert, als Druckverminderung das Gleichgewicht in dem Sinne verschiebt, daß mehr Gas entwickelt wird. Setzen wir adiabatischen Reaktionsverlauf voraus, so veranlaßt die Gasentwicklung, da beide Reaktionen endotherm verlaufen, Temperaturerniedrigung bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes. Die Gleichgewichtsdrucke fallen also mit der Temperatur, und gleichen hierin den Dampfdrucken.

Lassen sich die Reduktionen von Zinkoxyd und Kaliumkarbonat im dargelegten Sinne als Analoga auffassen, so fällt doch immerhin auf, daß die Bildungstemperaturen der beiden

Metalle so nahe aneinander liegen, obwohl das Zink relativ viel edler ist als Kalium. Diesem Umstand sei eine nähere Betrachtung gewidmet.

Wir nennen Zink edler als Kalium und bezeichnen damit die relative Verwandtschaft beider Metalle zum Sauerstoff, über welche wir aus der elektrochemischen Spannungsreihe einen ungefähren Anhalt entnehmen können. Wenn es nun auch durchaus wahrscheinlich ist, daß die Folge dieser Reihe auch bei hoher Temperatur unverändert gilt, so ist es doch wünschenswert, zur Beurteilung der Verwandtschaft zum Sauerstoff noch andere Vergleichsmaßstäbe heranzuziehen.

Einen solchen haben wir in den Verbrennungswärmen der beiden Metalle. Zwar gilt das Berthelot'sche Prinzip streng nur beim absoluten Nullpunkt, doch hat es ja für rohe Vorhersagen auch bei höheren Temperaturen immer einigen Wert. Es ist

$$Zn + \frac{1}{2} O_2 = ZnO + 86000 \text{ cal.}$$

$$2K + C + \frac{3}{2} O_2 = K_2CO_3 + 281000 \text{ cal.}$$

Diese Zahlen sprechen für die Annahme, daß Zinkoxyd bedeutend leichter, also bei niedrigerer Temperatur zu reduzieren sein müsse als Kaliumkarbonat.

Indes wäre denkbar, daß die Reduktion des Kaliumkarbonats stufenweise verliefe, etwa nach den Gleichungen:

1. $K_2CO_3 + C = K_2O + 2CO$,
2. $K_2O + C = 2K + CO$,

oder:

1. $K_2CO_3 = K_2O + CO_2$,
2. $K_2O + C = 2K + CO$.

In beiden Fällen könnte die Reaktion 1. bei irgend welcher Temperatur der Reaktion 2. vorausgehen, und für die Lage

der eigentlichen Reduktionstemperatur wäre nur das Verhalten des Kaliumoxyds maßgebend. Nun ist

$$2\,K + \frac{1}{2}\,O_2 = K_2O + 90000 \text{ cal.}$$

Stellen wir dieser Zahl die Verbrennungswärme des Zinks von 86000 cal gegenüber, so erscheint es glaublich, daß die Reduktion des Kaliumkarbonats stufenweise verläuft, und nun aus den annähernd gleichen Bildungswärmen der Oxyde auch die Ähnlichkeit der Reduktionstemperaturen erklärt werden kann.

Eine solche Erklärung wird indes durch die Eigenschaften des Kaliumoxyds ausgeschlossen, welche Rengade[1]) studierte. Nach seinen Beobachtungen ist an eine Beständigkeit des Kaliumoxyds bis über 1000° nicht zu denken.

Verständlicher werden die vorliegenden Verhältnisse, wenn man das Nernst'sche Theorem anwendet. Wir benutzen die Näherungsformel:

$$\log K_p = \frac{-Q_1}{4{,}571\,T} + 1{,}75\,\Sigma\nu \log T + \Sigma\nu\,\mathfrak{C}.$$

Aus den Bildungswärmen der entstehenden und reagierenden Stoffe berechnet sich unter Berücksichtigung der in Frage kommenden Schmelz- und Verdampfungswärmen:

1. $Zn + CO = ZnO + C + 89600$ cal.
   Hier ist $\Sigma\nu = 2$.
2. $2\,K + 3\,CO = K_2CO_3 + 2\,C + 235600$ cal,
   wobei $\Sigma\nu = 5$.

Nehmen wir vorläufig an, daß die chemischen Konstanten der in Betracht kommenden Stoffe alle 3,0 betragen, so gilt für das Gleichgewicht des Zinks:

---

1) Annal. chim. phys. (8) 11 416, 1907. Vergl. Compt. rend. 144, 753, 1907, Bull. soc. chim. (4) 3, 190, 1908.

$$\log K_p = \frac{-89600}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \cdot 2 \log T + 6,$$

für das Gleichgewicht des Kaliums:

$$\log K_p = \frac{-235600}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \cdot 5 \cdot \log T + 15.$$

Schon der erste Anblick macht wahrscheinlich, daß in beiden Gleichungen die Unterschiede der Wärmetönungen durch die ebenfalls großen Differenzen der $\Sigma\nu$-Werte ausgeglichen werden, sodass die K_p-Werte bei gleichen Temperaturen einander nahe liegen dürften.

Eine genauere Rechnung[1]) ergibt:

1. für das Gleichgewicht $Zn + CO \rightleftarrows ZnO + C$ und 1000° C:

$$K_p = p_{Zn} \cdot p_{CO} = 6{,}3 \cdot 10^1$$

2. für das Gleichgewicht $2K + 3CO \rightleftarrows K_2CO_3 + 2C$ und 1000° C:

$$K_p = p^2_K \cdot p^3_{CO} = 1{,}6 \cdot 10^3.$$

Aus diesen Zahlen lassen sich die Gesamtreaktionsdrucke, d. h. die Werte von P_{Zn+CO} und P_{2K+3CO} berechnen, und es ist für 1000°:

$$P_{Zn+CO} = 15{,}9 \text{ At},$$

$$P_{2K+3CO} = 8{,}6 \text{ At}.$$

Da bei diesen Reaktionen ein erhebliches Ansteigen der Drucke mit der Temperatur vorauszusetzen ist, so folgt, daß dem Unterschied der oben berechneten Drucke keine allzu große Temperaturdifferenz entsprechen dürfte, falls wir die Temperaturen für gleiche Werte von P aufsuchen würden.

---

1) Die unbekannten chemischen Konstanten wurden aus der empirischen Beziehung zur Troutonschen Konstante hergeleitet.

Trotz der Tatsache also, daß Zink wesentlich edler ist als Kalium, gelingt es mit Hilfe des Nernst'schen Theorems, das praktisch gleichartige Verhalten von Zinkoxyd und Kaliumkarbonat gegen Kohle verständlich zu machen.

Die vorstehend entwickelten Gedanken regten Herrn Professor Bodenstein an, eine experimentelle Prüfung des Gegenstandes zu unternehmen. Dieselbe wurde gleichzeitig am Kalium und am Zink begonnen. Es sollte untersucht werden, ob die Reduktionstemperaturen tatsächlich den Angaben entsprächen, ferner galt es festzustellen, wie jene Temperaturen einer vorzunehmenden Druckänderung folgen würden. Das Kalium betreffend sollte noch speziell nachgeprüft werden, bei welcher ungefähren Temperatur der Zerfall des Kaliumoxydes eintritt. Die Reduktion des Kaliumkarbonats untersuchte Herr Friedrich Specketer, während ich gleichzeitig, nämlich im Winter 1910/11, die Arbeit am Zinkoxyd begann. Specketer schloß seine Arbeit bereits im Herbst 1912 ab.[1]) Daß meine Arbeit erst ein Jahr später, nämlich im November 1913, ihr Ende erreichte, lag einerseits an unerwarteten experimentellen Schwierigkeiten, die mich veranlaßten, eine technisch gänzlich neue Methode zur Auffindung der gesuchten Zahlen auszuarbeiten, andererseits daran, daß ich durch wiederholte Erkrankungen gezwungen wurde, die Arbeit im Ganzen etwa dreiviertel Jahre liegen zu lassen.

1) Friedrich Specketer, Dissertation 1912. Leipzig.

Experimenteller Teil.

A. Übersicht über die Versuchsmethoden.

Wie in der Einleitung dargelegt wurde, hatte ich die Aufgabe, die Gleichgewichtsdrucke von Zinkdampf und Kohlenoxyd über Zinkoxyd und Kohle bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Ich wandte hierzu nach einander vier Methoden an, die ich im Folgenden kurz skizziere.

Das erste Verfahren (Methode 1) stellte eine thermische Analyse dar. Der Druck wurde konstant gehalten, das Gemisch von Zinkoxyd und Kohle erwärmt, und eine Kurve der Anheizgeschwindigkeit aufgenommen. Wegen ihres stark endothermen Verlaufs markiert sich die Reaktion durch einen deutlichen Knick in der Heizkurve.

Die beiden folgenden, unter sich ähnlichen, Methoden basieren darauf, daß der Eintritt der Reaktion an der Gewichtsabnahme der Substanz erkannt werden kann.

Dazu wurde (Methode 2) eine empfindliche Federwage mit der Substanz belastet, doch so, daß die Substanz im Ofen, die Wage außerhalb desselben sich befand. Die Temperatur wurde konstant gehalten und der Druck langsam vermindert. Die Reaktion zeigte sich durch eine allmähliche Entlastung der Wage an.

Etwas umständlicher, aber im Wesen ähnlich, war Methode 3: Bei konstantem Druck wurde die Substanz be-

stimmte Zeiten auf verschiedene konstante Temperaturen erhitzt, und die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit festgestellt. Es ergab sich ein durch Eingabelung gut zu ermittelnder Temperaturpunkt, bei dem die Reaktion bemerkbar wurde.

Diesen drei „kinetischen" Methoden steht eine „statische" gegenüber, bei der die Temperatur konstant gehalten und der sich einstellende Gleichgewichtsdruck manometrisch gemessen wurde (Methode 4).

Im Folgenden werden nun die einzelnen Methoden genauer beschrieben und ihre Ergebnisse mitgeteilt.

B. Die Versuche.

I. Thermische Analyse bei Atmosphärendruck.

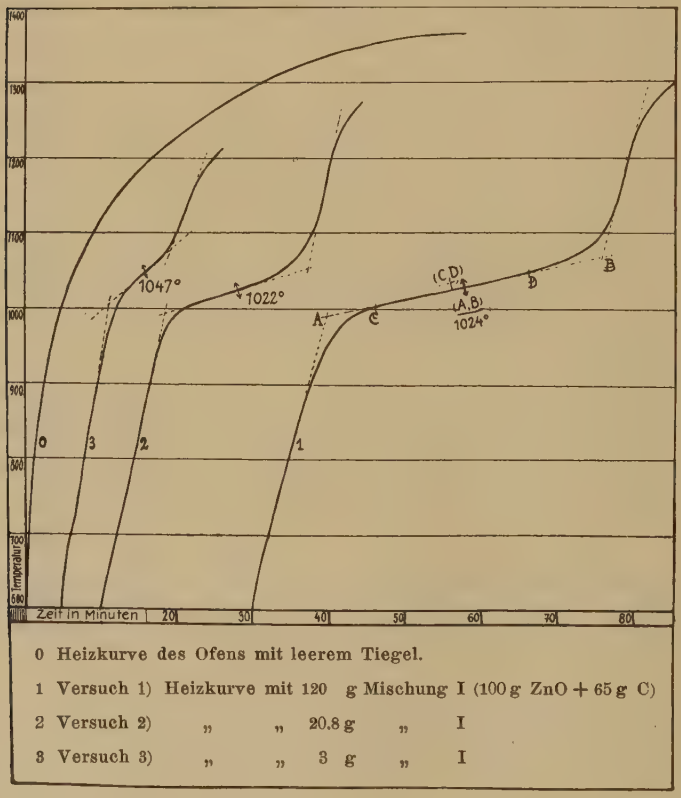
Bei den thermischen Analysen verwandte ich ein Gemenge von reinem Zinkoxyd, von der chemischen Fabrik de Haen, Hannover, mit fein gepulverter Holzkohle, welche zuvor bei 1300° geglüht worden war. Zuerst wurden zu 100 g Zinkoxyd 65 g Kohle gegeben (in der tabellarischen Übersicht „Mischung I"), was ungefähr dem in der Technik üblichen Verhältnis entspricht. Später nahm ich auf 100 g Zinkoxyd nur 20 g Kohle (Mischung II). Das theoretische Verhältnis würde auf 100 g Zinkoxyd 16 g Kohle verlangen.

Bei den Versuchen unter Atmosphärendruck befand sich die Substanz in einem kleinen feuerfesten Thontiegel, dieser wieder in einem größeren Schutztiegel. Das Ganze wurde in einem Rößler'schen Gasofen erhitzt. Durch eine Bohrung im Deckel des äußeren Tiegels wurde das Porzellanschutzrohr des Platin-Platinrhodium-Thermoelements in die Substanz geführt. Ein Millivoltmeter von Siemens & Halske zeigte die Temperatur an. Thermoelement und Meßinstrument wurden mehrmals geaicht. Ein Eisenrohr, welches zeitweilig das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes umgab, und dieses gegen den schädlichen Zinkdampf schützen sollte, erwies

sich als sehr unzweckmäßig, denn es veranlaßte eine Überhitzung der Lötstelle und infolgedessen zu hohe Temperaturangaben.

Während des Anheizens wurde nun jede halbe Minute die Temperatur abgelesen und die so erhaltene Tabelle als Temperatur - Zeitdiagramm aufgezeichnet. Figur 1

Fig. 1.



0 Heizkurve des Ofens mit leerem Tiegel.
1 Versuch 1) Heizkurve mit 120 g Mischung I (100 g ZnO + 65 g C)
2 Versuch 2) „ „ 20.8 g „ I
3 Versuch 3) „ „ 3 g „ I

zeigt den Charakter dieser Diagramme. Die Auswertung geschah in der Weise, daß durch den am schwächsten

geneigten Teil der Kurve diejenige Gerade gezogen wurde, die sich mit den meisten Punkten deckte, ferner an die steilen Kurvenäste Tangenten in denjenigen Punkten angelegt wurden, bei welchen eine Einwirkung der Wärmetönung auf den Verlauf der Kurve noch nicht bezw. nicht mehr anzunehmen war. Die Mitte zwischen den beiden Schnittpunkten A und B der drei Geraden (Punkt (A, B) Fig. 1) wurde als der gesuchte Temperaturpunkt angesprochen. Die Berechtigung dieses Verfahrens erwies sich erstens daraus, daß nur dieser Punkt (A, B) reproduzierbar, also von Zufälligkeiten unabhängig war, während die Enden der Knicke (Punkte A und B) oder etwa die Mitte des mit der Kurve sich deckenden Teils der mittleren Geraden (Punkt (C, D)) ihre Lage trotz gleichen Versuchsbedingungen änderten. Besonders deutlich trat dies bei den weiter unten beschriebenen thermischen Analysen unter verminderten Drucken zu Tage (vergl. S. 21). Zweitens wurde probeweise nach diesem Verfahren der Silberschmelzpunkt unter Kohle bestimmt und zu 955° gefunden. (Sonst angegeben zu 954°). — Die Zahlentafel I S. 12 enthält die Ergebnisse der verschiedenen Versuche bei Atmosphärendruck.

Mit den Versuchen 1—3 sollte das Optimum der zu verwendenden Substanzmenge ermittelt werden. Zu diesen Versuchen gehören auch die Diagramme Nr. 1, 2, 3 Fig. 1 S. 10. Man sieht aus diesen, dass es praktisch einerlei ist, ob 120 g oder 20 g Substanz angewendet werden, dass dagegen 3 g bei weitem nicht genügen, die Temperatursteigerung des Ofens aufzuhalten. Das Resultat wird merklich falsch; die Reaktionstemperatur erscheint zu hoch.

Um bei gleichem Volum der Substanz mehr aktive Masse in den Tiegel zu bringen und so den thermischen Effekt zu vergrössern, wurde von Versuch 4 ab (Zahlentafel I) die Mischung II verwendet, welche weniger überschüssige Kohle enthält.

Zahlentafel I.

Thermische Analysen bei Atmosphärendruck

Versuch Nr.	Angewandt: Insgesamt:	ZnO	Reaktionstemperatur[2])	Bemerkungen
1	Mischung I[1]) 120 g	73 g	1024°	mit Eisenschutzrohr
2	„ I 20.8 g	12 g	1022°	mit „
3	„ I 3 g	1.8 g	1047°	mit „
4	„ II 15 g	12.5 g	1040°	mit „
5	„ II 5 g	4.2 g	1056°	mit „
6	„ II 26 g	21.7 g	1030°	mit „
7	„ II 15 g	12.5 g	1028°	ohne „
8	„ II 15 g	12.5 g	1063°	mit „
9	„ II 17.5 g	14.6 g	1028°	ohne „

Ausser bei Versuch 5, welcher auch für Mischung II die Verwendbarkeit geringer Substanzen widerlegen sollte, wurde bei allen Versuchen mit der Mischung II (Versuch 4 ff.) soviel Substanz genommen, daß die aktive Masse, welche durch das vorhandene Zinkoxyd bestimmt ist, nicht unter diejenige des Versuch 2 sank.

Bis zum Versuch 6 einschließlich wurde die oben erwähnte Eisenhülle um das Porzellanschutzrohr des Thermoelements benutzt. Aus der mangelnden Übereinstimmung der Versuche 2, 4 und 6 schloss ich, daß das Eisenrohr, welches jedesmal erneuert wurde und nicht die gleichen Abmessungen behielt, störend einwirkte. Die weiteren Versuche 6, 7, 8, 9 bewiesen, dass dies der Fall war. Demach geben uns die gesuchte Reaktionstemperatur nur die Versuche 7 und 9, welche beide ohne Eisenrohr angestellt sind und übereinstimmend 1028° ergeben.

---

1) Mischung I: 100 Teile ZnO + 65 Teile C (Ungefähr technisch)
Mischung II: 100 Teile ZnO + 20 Teile C

2) Es wurden 3 Aichungen mit dem Silberschmelzpunkt vorgenommen, 1 Aichung mit dem Goldschmelzpunkt. Die oben angegebenen Temperaturen sind hiernach corrigiert.

Johnson fand, wie in der Einleitung berichtet wurde, 1033°, Die Übereinstimmung ist also für dieses Temperaturgebiet gut.

Mit diesen Vorversuchen schien die Festlegung der Reaktionstemperatur für Atmosphärendruck geglückt zu sein.

Die weitere Arbeit sollte nun über die Erniedrigung der Reaktionstemperatur bei verminderten Drucken aufklären. Dies wurde zuerst mit Hilfe der oben flüchtig angedeuteten Methode mit der Federwage versucht, bei der der Reaktionsbeginn am Gewichtsverlust der reagierenden Substanz erkannt wird.

II. Versuche bei verschiedenen Drucken mit der Federwage.

Fig. 2.

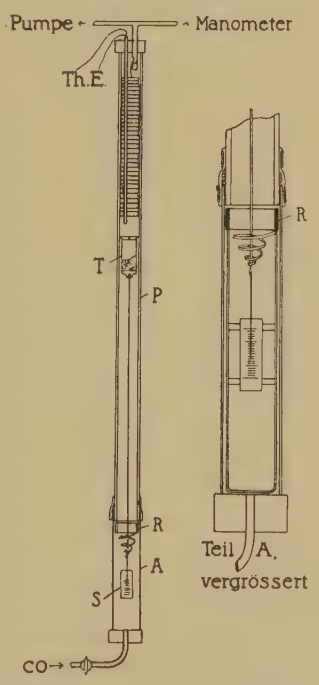


Fig. 2 zeigt eine Skizze des Apparats. Ein meterlanges, senkrechtes Porzellanrohr P wurde von außen elektrisch geheizt. Das Rohr trug unten einen Ansatz A aus Glas von ungefähr gleicher Weite, unten verschlossen durch einen festgekitteten Kork, auf dem ein Gestell von Messingdrähten ruhte. Es trug eine kleine Skala S und in der Ebene des Ringes R, an diesem befestigt, eine Uhrfeder, an deren bewegliches zentrales Ende vertikal ein dünnes Stahlstäbchen gelötet war. Dessen unteres Ende spielte vor der Skala, während sein oberes unter Zwischenschaltung eines dünnen Porzellanrohres das in der Mitte des Ofens befindliche, ganz leichte cylindrische Graphittiegelchen T mit der Substanz trug, dem durch drei Nasen an seinem Graphitdeckel eine praktisch reibungslose Führung in dem Porzellanrohr gegeben war.

Am oberen Verschluss des Porzellanrohres hing eine lange Säule von Asbestscheiben, um die Wärmeabgabe nach oben einzuschränken. Dieser Verschluss trug auch das Schutzrohr für das Thermoelement Th. E. und stellte ferner eine Verbindung her mit Pumpe und Manometer, während durch den Stopfen am unteren Ende des ganzen Apparats Kohlenoxyd, aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, eingeleitet werden konnte.

Die Federwage arbeitete sehr befriedigend, und es konnte an ihr das vorher festgestellte Gewicht des Tiegels auf 0, 1 g genau mit Sicherheit wiedergefunden werden, und die von der Federwage angezeigte Gewichtsänderung stimmte mit der durch Nachwägung des Tiegels nach beendetem Versuch gefundenen ebenfalls auf 0,1 g überein.

Die viele Mühe, die an die Ausarbeitung dieser Methode gewendet wurde, erwies sich im Wesentlichen als vergeblich.

Zwar zeigte die Federwage jede Gewichtsabnahme tadellos an, diese aber trat in allen Fällen so langsam ein, dass ein deutlicher Reaktionsbeginn niemals beobachtet werden konnte. Es wurde mit konstanter Temperatur und variablem Druck und umgekehrt gearbeitet. Da ich den Fehler in einer ungenügenden Wärmezufuhr zur Substanz suchte, so wurden 5 verschiedene Öfen gebaut, bei denen die Energiezufuhr sowie die Wärmeisolation nach innen und außen variiert wurden. Bei alledem blieb indes der Übelstand bestehen, daß die Wärme das ziemlich kräftige Porzellanrohr und den unvermeidlichen kleinen Gaszwischenraum zwischen Porzellanrohr und Tiegelwand zu passieren hatte.

Von den vielen ausgeführten Messungen verdienen hier nur einige der letzten angeführt zu werden, da sie — im Gegensatz zu den übrigen — ein reproduzierbares Resultat aufweisen. Bei diesen drei Versuchen wurde der Druck konstant auf 266 mm gehalten und die Temperatur erhöht und erniedrigt. Dabei fand sich, dass bei einer gewissen Temperatur ein allmähliches Ansteigen der Federwage zu

bemerken war, das ich mit „Anklingen“ bezeichnet habe. Bei weiterer Steigerung wurde ein Punkt erreicht, wo das Ansteigen sich merkbar verstärkte. Ich bezeichnete diesen Zustand als „Hauptreaktion“. Wurde nun die Temperatur erniedrigt, so ließ das Ansteigen nach, es trat „Abklingen“ ein, bis die Reaktion bei Erreichung einer unteren Temperaturgrenze wieder vollkommen stillstand. Die Steigungsgeschwindigkeit der Wage wurde durch minutenweises Ablesen ihrer Stellung beobachtet. Es folgen die Zahlen:

Zahlentafel II.

Druck const. 266 mm	Versuch Nr.: 1	2	3	4	Mittel
Anklingen	936	942	933	933	936
Hauptreaktion	**977**	**984**	**988**	**984**	**983**
Abklingen	1003	1000	992	1001	999
Stillstand	962	958	964	954	960

Aus Gründen, die ich erst am Schluss der Arbeit angeben kann, ist von den 4 in Frage kommenden Mittelwerten die Zahl des Beginns der „Hauptreaktion“ als die brauchbarste zu betrachten. Eine solche Beurteilung der Zahlen setzt aber Aufschlüsse über die Natur der Reaktion voraus, die erst später gewonnen werden konnten. Es war also zur Zeit der obigen Versuche schlechterdings unmöglich, eine sichere Auswahl unter den gegebenen 4 Werten zu treffen. Ich erkannte zudem, daß ein Apparat gebaut werden müßte, der einen viel ungehemmteren Wärmezufluß zur Substanz erlaubte, daß also beispielsweise ein Eisenrohr anstelle des Porzellanrohrs zu setzen sei. Dies Eisenrohr hätte selbst als Widerstand für den Strom und so als Heizquelle dienen müssen, da bei einer Bewicklung des Eisenrohrs ja wieder eine Isolierschicht notwendig gewesen wäre, die den Wärmezufluss gehindert hätte. Eine Anordnung mit stromleitendem Eisenrohr hätte aber schwerlich eine tadellos konstante Tempe-

ratur ergeben, sie wurde also nicht getroffen, und die ganze Methode verlassen. Dieselbe dürfte sich trotz meiner Mißerfolge empfehlen, in Fällen, wo die Wärmetönung der Reaktion gering, die Massenabnahme hingegen groß, ferner der Wärmetransport innerhalb der Substanz rasch ist. Flüssigkeiten wären also geeignet. Wählt man Reaktionen bei tiefer gelegenen Temperaturen zum Gegenstand der Untersuchung, so ergibt sich überhaupt eine viel größere Freiheit in der Auswahl des Materials und in der ganzen Versuchsanordnung, so daß die Federwage hier gewiss brauchbare Messungen erlauben dürfte.

Um nun mit Hilfe des Prinzips — Erkennung des Reaktionsbeginns an der Gewichtsabnahme der Substanz — wenigstens eine einzige Bestätigung des durch thermische Analyse gefundenen Ergebnisses zu bekommen, wurde die umständlichere Methode 3 angewendet.

III. Bestimmung der Reaktionstemperatur bei Atmosphärendruck durch Wägung.

In einem liegenden elektrischen Widerstandsofen wurde ein kleiner und bis auf ein enges Loch ganz geschlossener Eisentiegel, der eine gewogene Menge Substanz enthielt, gemessene Zeiten auf verschiedene konstante Temperaturen erhitzt, indem er rasch in den Ofen geschoben und nach Ablauf einer gewissen Zeit rasch herausgezogen wurde. Es wurde dann jedesmal der Gewichtsverlust festgestellt. Dieser Versuch wurde nur bei Atmosphärendruck unternommen. Um einem Verbrennen des Tiegels und daraus entstehender Compensation des Gewichtsverlustes zu begegnen, wurde der Ofen mit Stickstoff gefüllt. Es wurde wieder dieselbe Mischung II verwendet wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Temperaturmessung blieb ebenfalls dieselbe. Die gefundenen Zahlen sind im Folgenden zusammengestellt.

Zahlentafel III.

Temp. Θ[1]	Zeit —	Gewichtsverlust .	Gewichtverlust pro Minute (Reaktionsgeschwindigkeit) v	Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit pro Grad Temp. Erhöhung $\frac{dv}{d\Theta}$
990°	18′	0,9 g	0,050	
1000°	19′	1,1 g	0,058	0,0008
1016°	16′	2,5 g	0,156	0,0061
1030°	18′	3,2 g	0,180	0,0017
1039°	19′	3,4 g	0,180	0,0000

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 990° und 1000° nahezu dieselbe. Diese „Reaktion“ wäre mit einer langsam stattfindenden Verdampfung durch Diffusion zu vergleichen, bei 1016° hingegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu auf das Dreifache gestiegen, und $\frac{dv}{d\Theta}$ erreicht hier seinen höchsten Wert. Zwischen 1000° und 1016° muss also der „Siedepunkt“ des Systems liegen: der Druck von Kohlenoxyd und Zinkdampf überwindet die Atmosphäre. Weitere Erhöhung der Temperatur bringt keine Erhöhung der Geschwindigkeit in diesem Maße mehr hervor, wie die Werte von $\frac{dv}{d\Theta}$ zeigen.

Die Versuche ergaben somit für Atmosphärendruck eine Reaktionstemperatur von 1000°—1016°.

Zum Vergleich seien nochmals die seither gefundenen Temperaturen angeführt.

Johnson fand 1033°.

Meine thermische Analyse ergab 1028°.

IV. Thermische Analysen bei veränderlichem Druck.

Es wurde nun die Ermittelung der Reaktionstemperatur für verminderte Drucke unternommen. Die soeben beschriebene

1) Θ bezeichnet Celsiustemperatur in Übereinstimmung mit der Zeichentafel der Bunsengesellschaft.

Methode ist nicht bequem, wenn man genauere Ergebnisse sucht. Daher wurde wieder zur thermischen Analyse gegriffen.

Der anfangs zur thermischen Analyse benutzte Apparat wurde dahin modifiziert, dass er gegen die Atmosphäre gasdicht verschlossen wurde. Die Substanz befand sich jetzt in einem nicht allzu dickwandigen cylindrischen Eisentiegel, auf den ein wasserdurchflossener Kopf für jeden Versuch mit Lötzinn aufgesetzt wurde. Diesen durchbrach das unten verschlossene, sehr dünnwandige Schutzrohr für das Thermoelement und ein Auslassrohr für die Gase, die nach Passieren eines Wattefilters einen Rotamesser durchströmten, der neben den Angaben des Thermoelements einen Maßstab für das Einsetzen der Reaktion abgab und somit die thermischen Analysen auf erwünschte Weise kontrollierte. Jenseits des Rotamessers führte die Leitung zu einem Windkessel und zur Wasserluftpumpe. Ein nebengeschalteter Druckregulator in Gestalt einer mehr oder weniger hohen Quecksilbersäule, durch welchen Luft von außen eintreten konnte, erlaubte, den Druck auf beliebige am Quecksilbermanometer ablesbare Werte zu bringen, die sich so mit sehr befriedigender Konstanz einstellen ließen.

Für die niedrigsten Drucke genügte diese Anordnung nicht. Es wurde vielmehr die Wasserluftpumpe durch eine Gaedepumpe ersetzt und der Regulator nicht nebengeschaltet — zum Einlassen der Außenluft — sondern zwischen Rota und Pumpe eingesetzt, sodass ihn die Reaktionsgase passieren mußten, und der Druck im Reaktionsgefäß immer um den Wert seiner einstellbaren Quecksilbersäule größer war als der in der Pumpe.

Die Versuche mit dieser Apparatur gelangen technisch mit grosser Vollkommenheit. Fig. 3 S. 19 läßt die charakteristische Deutlichkeit der Kurvenknicke erkennen, die Zahlentafel IV. S. 20 die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die Markierung des Reaktionsbeginns wurde wesentlich unterstützt durch verschiedene äußere Merkmale. Erstens trat in

Fig. 3 a.

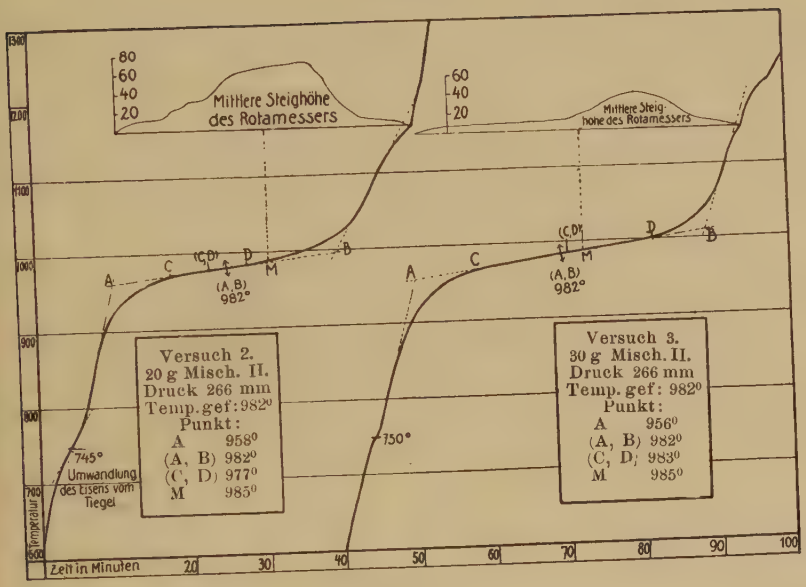
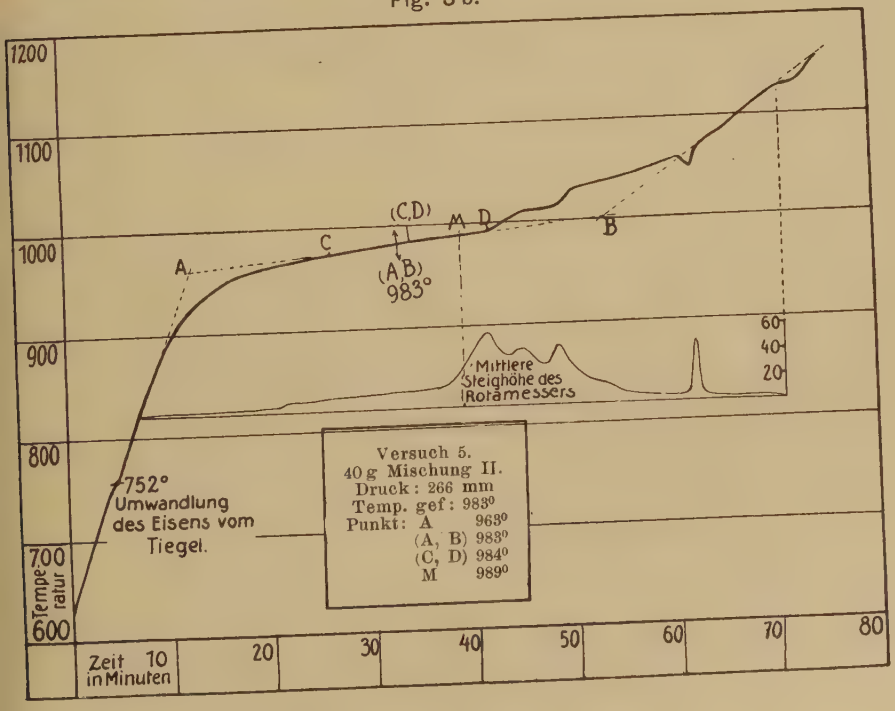

Mittlere Steighöhe des Rotamessers
Mittlere Steighöhe des Rotamessers
A
C
(C,D)
D
B
M
(A,B) 982°
745° Umwandlung des Eisens vom Tiegel
750°
Versuch 2.
20 g Misch. II.
Druck 266 mm
Temp. gef: 982°
Punkt:
A 958°
(A, B) 982°
(C, D) 977°
M 985°
Versuch 3.
30 g Misch. II.
Druck 266 mm
Temp. gef: 982°
Punkt:
A 956°
(A, B) 982°
(C, D) 983°
M 985°
Temperatur
Zeit in Minuten

Fig. 3 b.


A
C
(C,D)
M
D
B
(A,B) 983°
Mittlere Steighöhe des Rotamessers
752° Umwandlung des Eisens vom Tiegel.
Versuch 5.
40 g Mischung II.
Druck: 266 mm
Temp. gef: 983°
Punkt: A 963°
(A, B) 983°
(C, D) 984°
M 989°
Temperatur
Zeit in Minuten

Zahlentafel IV.

Thermische Analysen bei verschiedenen Drucken.

Versuch No.	Substanz Mischung II (100 g ZnO + 20 g C)	Druck in mm	Reaktionstemperatur [1]	Bemerkungen.
1	15 g	266	(993)	Da der letzte steile Ast der Kurve fehlte, wurde die Bestimmung ungenau.
2	20 g	266	982°	
3	30 g	266	982°	
4	Es wurde Borax als Flußmittel zur Erhöhung der Geschwindigkeit zugesetzt, jedoch ohne Erfolg.			
5	40 g	266	983°	
6	30 g	762	1014°	
7	30 g	760	1010°	
8	30 g	87	944°	
9	30 g	85	947°	
10	30 g	28	938°	Zu Versuch 10: Die Gestalt der Kurve war ähnlich der Kurve 3 Fig. 1 S. 10, d. h. so, als ob die Wärmetönung zu klein gewesen sei. Daher wurden zu Versuch 11 50 g Substanz verwendet, wodurch die Kurve tatsächlich normal und die Reaktionstemperatur, wie ersichtlich, bedeutend erniedrigt wurde.
11	50 g	28	905°	

1) Das verwandte Thermo-Element wurde zweimal mit Golddraht geaicht. Korrekturen erwiesen sich als unnötig.

dem Verbindungsstück zwischen Tiegel und Watterohr Zinkstaub auf. Zweitens ließen die Menisken des Barometers trotz der großen Förderkraft der Pumpen deutlich den Beginn der Gasentwicklung erkennen. Drittens war diese am Rotamesser gut zu verfolgen, vor allem ihre relative Stärke. Die Ermittelung der Reaktionstemperatur erfolgte wieder nach der oben (S. 11) beschriebenen Methode. In den abgebildeten Kurven sieht man die angelegten Tangenten. Der Punkt (A, B) ist die Mitte zwischen den Schnittpunkten A und B der drei Geraden, (C, D) die Mitte zwischen den Endpunkten C und D des anliegenden Teils der mittleren Geraden, Punkt M endlich ist die zeitliche Mitte der am Rotamesser sichtbaren Reaktion. Vergleicht man die Konstanz der Lage dieser drei Punkte und zieht man ferner noch die Lage des Punktes A, der doch auch in Frage kommen dürfte, in Betracht, so erhält man folgendes Bild.

Druck 266 mm.

Versuch	2	3	5
Substanz	20 g	30 g	40 g
Punkt A	958°	956°	963°
Punkt (A, B)	982°	982°	983°
Punkt (C, D)	977°	983°	984°
Punkt M	985°	985°	989°

Es erscheint also gerechtfertigt, den Punkt (A, B) zu bevorzugen, da er von Zufälligkeiten am wenigsten beeinflußt wird. Außerdem gelang es ja, wie S. 11 berichtet, den Silberschmelzpunkt mit Hilfe dieser Auffassung richtig zu bestimmen.

Die mit der beschriebenen Apparatur gewonnenen Zahlen sind nun in der Tafel Nr. IV zusammengestellt (S. 20).

Aus diesen Zahlen folgt das Ergebnis der Untersuchung:

Zahlentafel V.

Reaktionstemperatur und Druck, Ergebnis thermischer Analysen.

P in mm Hg	P_2/P_1	Θ	$\Theta_2-\Theta_1$
28	3,1	905°	41
86		946°	
266	3,1	982°	36
760	2,9	1012°	30

Die Reaktionstemperatur 1012° für Atmosphärendruck stimmt nicht mit der früher auf thermischem Wege gefundenen von 1028° überein, wohl aber mit der aus der Gewichtsabnahme ermittelten, die zwischen 1000° und 1016° liegen soll.

Diskussion des Ergebnisses und Untersuchung auf Kohlendioxyd.

Die van't Hoffsche Gleichung der Reaktionisochore gestattet eine Prüfung der für die verschiedenen Drucke gefundenen Zahlen. Wir schreiben die Gleichung in ihrer integrierten Form mit Briggschen Logarithmen.

$$U = \frac{-4{,}571 \log\left(\frac{K_2}{K_1}\right) T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1},$$

wo U die mittlere Wärmetönung zwischen den Temperaturen T_2 und T_1 ist, K_2 und K_1 die Gleichgewichtskonstanten für eben diese Temperaturen sind.

Die Gleichgewichtskonstante ist in unserem Falle

$$K = [Zn] \cdot [CO] = \frac{p_{Zn} \cdot p_{CO}}{R^2 T^2}.$$

wo p_{Zn} und p_{CO} die Partialdrucke im Gleichgewicht bedeuten.

Es ist somit

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{p_{2Zn} \cdot p_{2CO} \cdot T_1^2}{p_{1Zn} \cdot p_{1CO} \cdot T_2^2}.$$

Zinkdampf und Kohlenoxyd entstehen in äquimolekularen Mengen, somit sind ihre Partialdrucke gleich der Hälfte des gemessenen Reaktionsdrucks P. Es gilt also

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{\left(\frac{P_2}{2}\right)^2 \cdot T_1^2}{\left(\frac{P_1}{2}\right)^2 \cdot T_2^2} = \frac{P_2^2 \cdot T_1^2}{P_1^2 \cdot T_2^2},$$

$$\text{und } U = \frac{-4{,}571 \log \frac{P_2^2 \cdot T_1^2}{P_1^2 \cdot T_2^2} \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

$$\text{oder } T_2 - T_1 = \frac{4{,}571 \cdot 2\left(\log \frac{P_2}{P_1} + \log \frac{T_1}{T_2}\right) T_2 \cdot T_1}{-U}.$$

Für das Temperaturgebiet von 905°—1012°, auf welches die Messungen sich erstrecken, darf U als konstant betrachtet werden. Geben wir nun dem Verhältnis $\frac{P_2}{P_1}$ einen konstanten Wert, was bei den Versuchen annähernd geschehen ist, (die Werte für $\frac{P_2}{P_1}$ sind 2.9, 3.1, 3.1), so bleibt rechts nur $T_2 \cdot T_1$ und $\log \frac{T_1}{T_2}$ variabel. Beide Werte müssen mit fallender Temperatur kleiner werden, mit fallender Temperatur muss also auch $T_2 - T_1$ abnehmen. Die Messungen bestätigen dies nicht, vielmehr nimmt $T_2 - T_1$ mit fallender Temperatur zu. Vgl. Zahlentafel V, Seite 22.

Kehren wir die Richtung unserer Betrachtung um und berechnen, von den Messungsergebnissen ausgehend, U, so findet man folgende Zahlen:

$$U_{1012-982} = -219280$$
$$U_{982-946} = -185600$$
$$U_{946-905} = -151290,$$

während für Zimmertemperatur aus den Bildungswärmen berechnet wurde:

$$U_{20} = -89600.$$

Nicht nur der Unterschied der oberen drei Wärmetönungen gegen die thermisch berechnete, sondern vor allem ihr enormer Gang führt zu ganz unwahrscheinlichen Annahmen über den Verlauf der spezifischen Wärmen der vier in der Reaktionsgleichung auftretenden Stoffe. Die Zahlen geben also gewiß nicht die wahren Wärmetönungen wieder. Gewöhnliche Versuchsfehler genügen bei der guten Reproduzierbarkeit der Resultate auch nicht zur Erklärung.

Es bleiben nur zwei mögliche Annahmen. Entweder wurde hier ein anderes Gleichgewicht gemessen als das, welches obiger Rechnung zu Grunde gelegt wurde, oder es lagen überhaupt keine Gleichgewichte vor.

Die erste Annahme hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich insofern als aus der Technik bekannt [1]) ist, daß bei der Reaktion Kohlendioxyd auftritt. Nun kann das Gleichgewicht

$$2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

nur unwesentlich zu dieser Kohlendioxydbildung beitragen, weil es bei 900—1000° bekanntlich fast ganz nach links verschoben ist. Es muß also an eine Nebenreaktion gedacht werden nach der Gleichung

$$2\,ZnO + C = CO_2 + 2\,Zn,$$

1) Vgl. Doeltz u. Graumann, Z. f. Metallurgie 1907 S. 290, welche vorhandenes CO_2 bestimmten, aber nur bei Atmosphärendruck arbeiteten,

wobei die Annahme zu machen wäre, daß infolge raschen Abflusses der Reaktionsprodukte das gebildete Kohlendioxyd keine Zeit hat, sich mit der Kohle ins Gleichgewicht zu setzen.

Das Nernst'sche Theorem erlaubt uns, über die Möglichkeit dieser Reaktion zu urteilen.

Wir schreiben die Gleichung so, daß Wärme entwickelt wird:

$$2\,Zn + CO_2 = 2\,ZnO + C + Q.$$

Dann ist $Kp = p_{CO_2} \cdot p^2_{Zn}$.

Die Nernst'sche Näherungsformel lautet:

$$\log Kp = -\frac{Q_1}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T \cdot \Sigma\nu + \Sigma\nu\,\mathfrak{C}.$$

Aus den Bildungswärmen berechnet sich für 20°:

$Q_1 = +\,141900$ cal (wobei Zn als Dampf berechnet ist).

Es ist $\Sigma\nu = +\,3$
und $\mathfrak{C}_{CO_2} = 3.2$
und $\mathfrak{C}_{Zn} = 2.9$ [1])
$T = 1273°$.

Die Einsetzung dieser Zahlen in obige Gleichung ergibt für 1000° C:

$$\log Kp = 1.0, \text{ somit } Kp = +\,10.$$

Kp hat also einen recht erheblichen Wert, und die gedachte Reaktion wäre sehr wohl möglich, wenn das entstandene Kohlendioxyd rasch aus dem Reaktionsraum entfernt wird, sodaß eine Rückverwandlung in CO durch die anwesende Kohle verhindert wird. Es folgt also, daß bei raschem Abfluß der Reaktionsprodukte an Stelle der erwarteten Umsetzung

1) Diese Konstante wurde berechnet aus der Troutonschen Konstante nach Nernst

zu Kohlenoxyd in erheblichem Maße eine Bildung von Kohlendioxyd treten kann. Inwieweit dies tatsächlich der Fall sei, mußte experimentell geprüft werden.

Zu diesem Zweck wurde der S. 18 beschriebene Apparat dahin geändert, daß die Gase, nachdem sie die Pumpe durchlaufen hatten, über Quecksilber aufgefangen werden konnten. Da nur rohe Messungen beabsichtigt waren, wurde kein Anstand genommen, eine Ölpumpe zu benutzen. Nennenswerte Verluste an CO_2 durch Absorption im Öl waren nicht zu fürchten, da die Gase äußerst rasch durch die Pumpe laufen und auch die jeweils in Berührung damit kommende Ölmenge bei der Konstruktion dieser Pumpen minimal ist.

Als Versuchsbedingungen wurden die beiden Extreme der thermischen Analysen gewählt, einmal ein Druck von 760 mm, bei zwei weiteren Versuchen ein Druck von 28 mm. Bei jedem Versuch wurden 3 Proben aufgefangen, eine eben beim Einsetzen der Gasentwickelung, eine zweite beim Höhepunkt der Reaktion, eine dritte beim Nachlassen. Am Rotamesser ließ sich die Stärke des Gasstromes erkennen. Die Gasproben wurden analysiert, indem feuchtes Ätzkali in die Rohre gebracht wurde und darin belassen, bis in einem Raum von konstanter Temperatur keine Volumveränderung mehr eintrat.

Es ergab sich Folgendes:

A) Bei Atmosphärendruck (Reaktionstemperatur 1012°):

Drei Messungen ergaben sämtlich 2—3 Volumprozente CO_2.

B) Bei 28 mm (Reaktionstemperatur 905°):

	Volumprozente CO_2	
	Versuch I	Versuch II
Einsetzen der Reaktion	12,9 %	2,9 %
Höhepunkt	18,1 %	9,8 %
Nachlassen	ca. 2 %	1,9 %.

Qualitativ zeigen diese Versuche deutlich, daß die Menge gefundenen Kohlendioxyds mit der Gasgeschwindigkeit parallel

läuft. Denn bei Atmosphärendruck ist das Volum der Reduktionsgase viel geringer, ihre Abflußgeschwindigkeit demnach viel kleiner als bei dem Drucke von 28 mm. Es erklärt sich also der höhere Gehalt an Kohlendioxyd bei 28 mm. Und die beiden Versuche bei 28 mm beweisen in sich dasselbe, indem beim Höhepunkt der Gasentwickelung auch die größte Menge Kohlendioxyd auftritt. Im Übrigen trägt diese Menge stark zufälligen Charakter, entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit der Reduktionsgase, die z. B. stark davon abhängt, wieviel Zinkstaub sich im Gasentbindungsrohr festsetzt.

Mit diesen Versuchen ist die Bildung des Kohlendioxyds zwar bewiesen, seine Menge aber ist immerhin recht gering, und es ist nicht wahrscheinlich, daß der gewaltige Gang und die sehr hohen Werte der Wärmetönungen auf die Kohlendioxydbildung allein zurückzuführen sind.

Als zweite Möglichkeit, die die Ergebnisse gefälscht haben könnte, wurde oben in Betracht gezogen, daß überhaupt keine Gleichgewichte gemessen worden seien. Man konnte vermuten, daß die Reaktion infolge zu geringer Geschwindigkeit bei einem gegebenen Druck nicht bei der hierzu gehörigen Temperatur bemerkbar wurde, sondern erst bei einer höheren, oder, falls wir die Temperatur festlegen, daß dann der Gleichgewichtsdruck erst unterschritten werden mußte, bis eine merkliche Reaktion hervorgerufen wurde. Es würde also dann in jedem Falle erst eine gewisse Entfernung vom Gleichgewicht in dem der Reaktion günstigen Sinne nötig sein, damit ein Effekt beobachtet werden kann. Dann aber wären alle drei bisher angewandten Methoden prinzipiell unbrauchbar, da sie ja das Gleichgewicht aus irgend einem Effekt der laufenden Reaktion erschließen wollen, während nach obiger Annahme dieser Effekt keineswegs mit dem Gleichgewicht zusammenfällt.

Mag nun die Bildung von Kohlendioxyd oder eine Verzögerung der Reaktion den Hauptbeitrag zur Verschleierung der wahren Verhältnisse geliefert haben, es galt nunmehr in jedem Falle, die kinetischen Methoden zu verlassen, und zur

Messung des ruhenden Gleichgewichts überzugehen. Denn dann mußte einerseits die Bildung von CO_2 auf ein zu vernachlässigendes Minimum reduziert werden, da ja bei den hohen Temperaturen CO_2 über Kohle so gut wie unbeständig ist. Andererseits war die Möglichkeit falscher Messungen infolge Nachhinkens der Reaktion durch die Natur der Messungsart ausgeschlossen.

V. Statische Gleichgewichtsmessungen.

a) Vorversuch mit dem Quarzglasmanometer.

Zur Durchführung der beabsichtigten Gleichgewichtsmessungen wurde zuerst an ein Quarzglasmanometer gedacht. Es wurde deshalb untersucht, bis zu welcher Temperatur ein Quarzglasmanometer seine Elastizität beibehält. Leider erwies sich, daß dies nur bis höchstens 800° der Fall ist, wie die folgenden Zahlen beweisen. Um die Nadel aus ihrer beliebigen, vom Zufall bedingten Anfangsstellung in die Nullage zu bringen, mußte ein schwacher Überdruck von außen angewandt werden. Die Zahlen unter D geben diesen Druck in mm Hg für verschiedene Temperaturen an.

Temp. Anstieg		Abstieg	
Θ	D	Θ	D
21	2,6	1000	34,6
260	4,7	950	36,1
400	4,8	900	33,6
450	5,0	800	30,9
500	4,8	700	29,7
550	5,1	650	31,0
600	4,8	600	30,4
680	4,9		
700	4,9		
750	4,8		
800	5,3		
850	7,7		
900	15,9		
975	21,4		
1005	24,6		
1040	50,8		

Man bemerkt von 800° an eine Zunahme von D, die dadurch hervorgerufen wird, daß die Quarzspirale weich wird, und der Überdruck das Durchhängen der Spirale infolge ihres Eigengewichts compensieren muß. Beim Temperaturabstieg ist natürlich der Wert von D inzwischen total verändert, wird aber von 800° ab wieder konstant.

Nebenher fällt auf, daß bei 260° eine gegen Zimmertemperatur gänzlich veränderte Elastizität wahrgenommen wird. Dies wird durch einen vorhergegangenen — im Übrigen mißlungenen — Versuch bestätigt.

Dort fand sich:

Θ	D
17	5,4 mm
200	9,0 „
250	8,8 „
350	9,3 „

Weitere Werte unbrauchbar.

Eine nähere Untersuchung, bei welcher Temperatur diese Elastizitätsänderung eintritt, wurde nicht angestellt.

Das Quarzglasmanometer erschien also für meine Zwecke nicht geeignet, da ich mit Temperaturen bis 1000° zu rechnen hatte.[1]) Eine von Starck und Bodenstein stammende Modifikation, bei der das Spiralmanometer dauernd auf 750° gehalten wird, während das damit kommunizierende Reaktionsgefäß höher erhitzt wurde, hätte sich hier wohl auch nicht empfohlen, da sich wahrscheinlich destilliertes Zink in der Spirale angesammelt hätte und somit, abgesehen von anderen Störungen, kein Gleichgewicht erzielt worden wäre.

Es galt somit, eine andere Vorrichtung zu ersinnen, die es gestattete, den Reaktionsraum in der Hitze abzusperren, doch so, daß die Druckänderungen vom Inneren nach außen

1) Die späteren Versuche ergaben als höchstgemessene Gleichgewichtstemperatur nur 795°. Wäre dies vorauszusehen gewesen, so hätte das Quarzmanometer wohl verwendet werden können.

übertragen wurden. Nur so konnte es gelingen, die Destillation von Zinkdampf in kältere Teile der Apparatur zu verhindern.

b) Hauptversuch mit einem Compensationsmanometer aus Quarzglas und flüssigem Blei.

1. Beschreibung des Apparates.

Die Aufgabe wurde gelöst mit dem in Figur 4 dargestellten Apparat. Die Figur zeigt seinen Hauptteil in der Gestalt, die er nach mehreren Wandlungen annahm.

Fig. 4.

Von unten bis zur Schlauchverbindung *V* besteht der Apparat aus Quarzglas. Nur dieses Material vereinigte die Beständigkeit gegen Zinkdampf und hohe Temperaturen mit der sehr erwünschten Durchsichtigkeit, auch konnte es am besten in brauchbare Form gebracht und durch Schmelzen geöffnet und verschlossen werden.

R ist der Reaktionsraum. Zur Verhütung direkter Berührung von Zinkoxyd und Quarzglas ist die Substanz in einer Graphitbüchse untergebracht, die mit einem Loch versehen ist und aufrecht in dem Raum *R* steht.

Als Substanz wurde von jetzt ab ein Gemisch aus gleichen Teilen Zinkoxyd und fein gepulvertem Acheson-Graphit verwendet, da Graphit eine definiertere Form des Kohlenstoffs darstellt als Holzkohle, zudem der Acheson-Graphit von hoher Reinheit ist.[1])

Eine starkwandige Kapillare verbindet den Reaktionsraum mit dem Rohr *U*, welches,

1) Aus Versuchen, die Specketer mit Kaliumkarbonat anstellte, ergab sich, dass weder die Reaktionsgeschwindigkeit, noch die Lage der Gleichgewichte wesentlich sich ändert, gleichviel ob man geglühte Holzkohle oder Acheson-Graphit als Reduktionsmittel verwendet.

u-förmig gebogen, aus einem langen und einem kurzen Schenkel besteht. Diese sind beide weit, während ihr Verbindungsstück eng ist.[1])

Das *U*-Rohr stellt ein kurzes Compensationsmanometer dar, welches anfangs eine Silber-Kupferlegierung (Sm. P. ca. 800°), später Blei (Sm. P. 327°) enthielt.

Die soeben erwähnte Kapillare und die enge Verbindung der *U*-Schenkel dienen beide dem Zweck, einer Absorption und Diffusion des Zinkdampfes in dem flüssigen Metall des Manometers vorzubeugen.

Auf dem flüssigen Metall schwimmt ein cylindrisches Klötzchen aus Acheson-Graphit, in welches ein oben schwach konisch verjüngter Stift eingeschraubt ist. Auf diesen mit genügender Reibung aufgesteckt ist eine unten erweiterte Quarzkapillare, deren obere Spitze sich vor einer Skala bewegt. Diese Quarznadel wird oben von einer Drahtöse geführt, unten von einem dreinasigen Graphitklötzchen, das auf den unteren, konischen Teil der Nadel aufgeschoben ist. Die Nadel bewegt sich so beinahe ohne Reibung, und der Schwimmer auf dem Metall berührt die Wände nicht.

Die auch gegen innere Überdrucke gesicherte Schlauchverbindung *V* vermittelt den Übergang vom Quarzglas zum gewöhnlichen Glas. Der Hahn *A* erlaubt, die Quarzapparatur für sich abzuschließen und von der übrigen Apparatur abzunehmen.

Die Quarzteile befanden sich senkrecht in einem elektrischen Widerstandsofen. Skala und Nadelspitze ragten heraus, sodaß die Bewegungen des Metallmeniskus im Innern verfolgt werden konnten.

Ein Thermoelement aus Platin und Platin-Rhodium lag unmittelbar neben dem Reaktionsraum.

---

1) In Wirklichkeit liegen die beiden *U*-Schenkel und der Reaktionsraum nicht in einer Ebene, wie es in Fig. 4 aus zeichnerischen Rücksichten dargestellt ist, sondern dicht nebeneinander, ein prismatisches Bündel bildend.

Der übrige Apparat ist in der Figur nicht abgebildet und diente lediglich der Compensation und Messung der im Raum *R* entwickelten Drucke. Er bestand demgemäß aus einem geschlossenen Barometer zur Messung der Drucke unter einer Atmosphäre, einem gegen die Atmosphäre offenen zur Messung höherer Drucke, und einem Windkessel zum Ausgleich plötzlicher Druckänderungen.

Der Windkessel stand in Verbindung mit einer Gädeschen Quecksilberpumpe, ein zweites Rohr diente als Gaszuleitung. Die Reaktionsdrucke wurden anfangs mit Wasserstoff, später mit Stickstoff kompensiert. Beide Gase wurden Bomben entnommen.

Durch verschiedene Rohre mit erhitztem Kupferdrahtnetz und mit Phosphorpentoxyd wurde das Kompensationsgas von Sauerstoff und Feuchtigkeit vollkommen befreit. Mehrere Versuche mißlangen zu Anfang infolge weniger peinlicher Beobachtung dieser Vorsicht, indem das Blei des Manometers Bleioxyd, dieses mit dem Quarzglas leicht schmelzbares Bleisilikat bildete, sodaß der anfänglich aus Quarz gebildete Schwimmer und seine untere Führung festklebten, nachdem der Apparat etwa 8 Tage benutzt war.

Es erwies sich während der Versuche als notwendig, eine selbsttätige Regulierung der Ofentemperatur anzubringen. Dieselbe ist bereits in einer Veröffentlichung von Bodenstein und Kranendieck (Z. Elektrochemie 18 417 1912) beschrieben und beruht auf dem Prinzip, daß derselbe Strom, der den Hauptofen durchfließt, noch einen zweiten Ofen, den „Regulierofen", heizt. In diesem befindet sich ein abgeschlossenes Gasvolum, dessen durch die Stromschwankungen bedingte thermische Ausdehnung und Zusammenziehung einen Quecksilberfaden bewegt. Letzterer betätigt ein Relais, welches einen Zusatzstrom in den Regulierofen und den Hauptofen sendet. Es hält also der Regulierofen seine eigene Temperatur und auch die des Hauptofens konstant.

Die passende Einstellung der Widerstände zur Erzielung einer konstanten Temperatur erforderte erst einige Zeit. Die richtige Einstellung wurde später sofort erreicht, wenn die beiden Paare von Stromstärken i_1 und i_2 des Regulierofens,[1]) und J_1 und J_2 des Hauptofens in dem Verhältnis standen $i_1 : i_2 = J_1 : J_2$, was sich mit Hilfe einiger Widerstände leicht erreichen ließ.

2. Die Versuche.

Der Anschauung, daß die thermischen Analysen durch Nachhinken der Reaktion zu hohe Gleichgewichtstemperaturen ergeben haben könnten, glaubte ich genügend Rechnung zu tragen, wenn ich die wahren Gleichgewichtstemperaturen nicht mehr als 50—80° unter den thermisch ermittelten suchte. Ich erwartete demgemäß die ersten meßbaren Gleichgewichtsdrucke nicht unter einer Temperatur von 820°.

Bei den ersten Versuchen wurde als Flüssigkeit für das Kompensationsmanometer eine bei 800° schmelzende Silber-Kupferlegierung benutzt. Kompensiert wurde mit Wasserstoff. Die gefundenen Drucke waren unerwartet hoch, sodaß ich nicht glaubte, die gesuchten Gleichgewichtsdrucke gemessen zu haben.

Vielmehr zog ich als mögliche Ursache die Absorption von Zinkdampf durch das Silber in Betracht. Ein solche mußte ja, wenn sie stattfand, eine ständige Nachbildung von Zink und, da stets die äquivalente Menge von Kohlenoxyd entsteht, eine ständig wachsende Anreicherung an Kohlenoxyd bis zum Verbrauch des Zinkoxyds zur Folge haben. Daher wurde die Silberlegierung durch Blei ersetzt, welches Zink nur sehr wenig löst. Um auch der unwahrscheinlichen Möglichkeit einer Diffusion des Wasserstoffs durch das Metall in den Reaktionsraum zu begegnen, wurde in der Folge mit

1) Die Temperatur des Regulierofens wählt man, um Strom zu sparen, natürlich wesentlich niedriger als die des Hauptofens. Sie betrug in meinem Falle konstant 336°.

Stickstoff kompensiert. Diese Maßregeln änderten indes garnichts am Resultat, und es ergab sich, daß die beobachteten hohen Drucke von nichts anderem herrührten, als der Reaktion selbst.

Der Gang eines Versuches war nun folgender. Nachdem die Graphitbüchse mit der Substanz in den Raum *R* (Fig. 4) eingeschmolzen war, wurde das Blei in Form einer Stange in den langen *U*-Schenkel geschoben. Es folgte der Schwimmer mit Nadel und die Skala. Dann wurde das Quarzrohr horizontal gelegt und zwar so, dass die in Fig. 4 sichtbare Erweiterung *B* unten lag. Nun wurde evacuiert und mit Bunsenflammen zur schwachen Rotglut erhitzt. Das schmelzende Blei sammelte sich in dem Becken *B* und ließ den Zugang nach *R* offen.

Nach genügender Trocknung wurde der Hahn *A* geschlossen, die Verbindung mit der Pumpe gelöst und das Quarzrohr aufgerichtet. Das Blei floß in die Manometerschenkel, der Schwimmer rutschte nach, und die Nadel befand sich in diesem Moment in der Nullage, welche an der Skala abgelesen wurde. Die Nullage wurde durch Neigung des Apparats mehrmals gänzlich gestört, doch stellte sie sich jedesmal auf $^1/_{10}$ mm genau wieder ein. Ohne das Blei erkalten zu lassen, wurde nun der Quarzapparat in den Ofen gesenkt und an die übrige Apparatur angeschlossen.

3. Ergebnis der manometrischen Messungen.

Die Kompliziertheit der Apparatur und die lange Dauer jedes einzelnen Versuches brachten mannigfache Gelegenheit zu hemmenden Zwischenfällen. Es ist daher nicht gelungen, mit einem einzigen zusammenhängenden Versuch die ganze Reihe der gesuchten Zahlen zu durchlaufen, sondern das Ergebnis ist aus mehreren unabhängigen Messungen zusammengesetzt. Die in Figur 5 auf der beigegebenen Tafel dargestellte ausgezogene Kurve zeigt die ermittelte Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der Temperatur. Die dieser Kurve zu Grunde liegenden Zahlenwerte sind die folgenden:

Zahlentafel VI.

Gleichgewichtsmessungen:

Θ:	596	627	665	695	729	756	795
P i. mm Hg:	4,6	10,3	24,9	55,4	160	387	1253

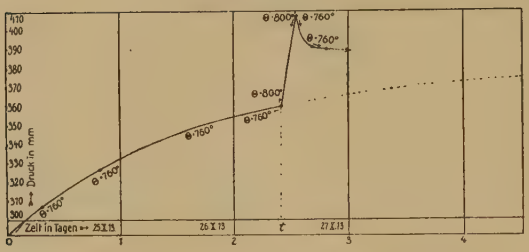
Diese Werte sind wegen der großen Zeitdauer der Versuche und der Kosten von Apparatur und Strom nicht durch Wiederholung bestätigt. Ihre relative Sicherheit beruht darauf, daß sie verschiedenen unabhängigen Messungen entstammen und trotzdem ein glattes Kurvenbild ergeben.

Die gefundenen Zahlen zeigen, daß die Gleichgewichtsdrucke von etwa 600° ab meßbar werden und über 700° schon beträchtliche Werte annehmen. Der Gesamtdruck erreicht bei etwa 780° bereits den Wert von einer Atmosphäre und steigt weiterhin sehr rasch mit der Temperatur.

Es ist noch die Frage zu erörtern, ob die gemessenen Werte wirklich Gleichgewichte zum Ausdruck bringen. In der Regel wurden die Drucke von unten erreicht, doch wurde zur Probe der Punkt $\Theta = 665°$, $P = 24{,}9$ mm von oben erreicht, indem die Temperaturen dieses Versuchs in der Reihenfolge 627, 695, 665, 722 aufgesucht wurden. Der Punkt $\Theta = 665°$ paßt im Kurvenbild glatt zwischen die Punkte $\Theta = 627°$ und $\Theta = 695°$. Auch folgendes wurde ausgeführt: Fig. 6 (S. 36) zeigt den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung bei 760°. Von der Zeit 0 bis t wurde die Temperatur 760° eingehalten. Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, erhöhte ich die Temperatur kurze Zeit auf 800°, bis der aus dem bisherigen Zeitdruckdiagramm zu erwartende Gleichgewichtsdruck überschritten war. Dann stellte ich wieder 760° ein. Man sieht, daß die steigende und fallende Kurve des Zeitdruckdiagramms ohne Zwang auf denselben Endwert extrapoliert werden können.

Die beiden angeführten Beobachtungen lassen es nicht mehr ernstlich zweifelhaft erscheinen, daß die Gleichgewichte sämtlich von beiden Seiten erreicht werden können.

Fig. 6.



Die Geschwindigkeit der Einstellung erwies sich als überaus klein. Bei den niedrigen Temperaturen und kleinen Drucken brauchte ich 1—2 Tage zur Einstellung, bei den höheren noch länger, bis über eine Woche. Das klingt paradox, da doch die Geschwindigkeit mit der Temperatur wachsen sollte, findet aber seine Erklärung darin, daß infolge des schädlichen Raumes der Apparatur die zur Erzeugung des Gleichgewichtsdruckes zu bildende absolute Menge Zinkdampf und Kohlenoxyd bei den höheren und mit der Temperatur rasch steigenden Drucken schon sehr groß wird. Auch soll weiter unten gezeigt werden, daß aus einem weiteren Grunde die Gleichgewichte bei höheren Temperaturen eine erheblich größere Menge der Reaktionsprodukte brauchen.

Ganz besonders scheint die Reaktionsgeschwindigkeit von der Vorbehandlung der Substanz abzuhängen. Ich glaube aus dem ganzen Benehmen der Substanz schließen zu müssen, daß, wie in anderen ähnlichen Fällen, Spuren von Wasser für den Fortgang der Reaktion nötig sind.

Zwar bemühte ich mich, durch vorheriges schwaches Glühen und Evacuieren das Wasser zu entfernen, um keine Wassergasgleichgewichte zu messen, und diese Möglichkeit wurde auch entschieden ausgeschaltet, doch als einmal die Substanz länger und stärker geglüht worden war als gewöhnlich, blieb die Reaktion fast aus. Der Druck blieb weit hinter dem zu erwartenden zurück, und sein dauerndes lang-

sames Steigen zeigte, daß er wohl dem gewünschten Werte zustrebte, diesen aber wohl erst nach Wochen erreicht haben würde. Der Versuch mußte daher neu angesetzt werden. Dieses Einschlafen der Reaktion trat später trotz entsprechender Vorsicht noch einmal auf.

Alles spricht dafür, daß bei vollständigem Ausschluß des Wassers die Geschwindigkeit der Reaktion praktisch null wird.

Theoretischer Teil.

Im Vorstehenden wurden die Experimentaluntersuchung und ihre Ergebnisse dargestellt. Eine vergleichende Betrachtung derselben läßt es keinem Zweifel unterliegen, daß, von Versuchsfehlern abgesehen, in den zuletzt mitgeteilten Zahlen die wahren Gleichgewichte zwischen Zinkoxyd und Kohlenstoff einerseits und deren Reduktionsprodukten andererseits vorliegen. Bei der Messung dieser Gleichgewichte zeigte sich, daß die Reaktion von außerordentlicher Trägheit ist. Daraus folgt, daß alle Versuche, die Gleichgewichte aus irgend einem Effekt der laufenden Reaktion erschließen zu wollen, fehlschlagen mußten. Erst in großer Entfernung vom Gleichgewicht können solche Effekte deutlich erkennbar werden, und es wird auf diese Weise der große Unterschied zwischen den Daten der kinetischen Methoden und denen der statischen Messung verständlich.[1]) Diesem Argument gegenüber tritt die nachgewiesene Bildung von Kohlendioxyd als Fehlerquelle bei den thermischen Analysen gänzlich in den Hintergrund.

So ist also die S. 27 ausgesprochene Vermutung richtig, daß die Werte der thermischen Analysen infolge einer Verzögerung des Reaktionsbeginns nicht die gesuchten Gleichgewichte darstellen.

Trotzdem läßt sich nicht verkennen, daß mit Hilfe der drei „kinetischen" Methoden nicht etwas gänzlich Undefiniertes,

1) Vgl. Fußnote 1 S. 30.

rein Zufälliges gemessen wurde, vielmehr stellen die gefundenen Reaktionstemperaturen sicherlich diejenigen Punkte dar, bei denen die Reaktionsgase, die sich bis dahin nur durch Diffusion ausbreiteten, mit solcher Geschwindigkeit nachgebildet werden und infolgedessen eine solche Konzentration an der Oberfläche der Substanz erreichen, daß sie das umgebende Medium verdrängen. Diese Auffassung ermöglicht auch, noch nachträglich das Ergebnis der Methode 2 mit der Federwage zu verwerten. Es fand sich, wie S. 15 schon mitgeteilt:

Druck konstant 266 mm	
„Anklingen“ im Mittel	936°
„Hauptreaktion“	983°
„Abklingen“	999°
„Stillstand“	960°

Zur Zeit der Erlangung dieses Resultats war es nicht möglich, eine entscheidende Wahl zwischen den vier Werten zu treffen. Es kann aber jetzt nicht mehr zweifelhaft sein, daß allein die Temperatur des Beginns der „Hauptreaktion“ mit den übrigen Daten der kinetischen Methoden verglichen werden kann. Eine Gegenüberstellung der betreffenden Zahlen beweist die Richtigkeit dieser Anschauung:

Thermische Analyse:	Druck	266 mm	Temp.	982°
Federwage:	„	266 mm	„	983°

Theoretisches Interesse bieten die Ergebnisse der drei kinetischen Methoden kaum, da sie keine Gleichgewichte darstellen. Ihr Wert dürfte indes ein technischer sein, insofern als für die Technik nur geschwind verlaufende Reaktionen von Nutzen sind.

Ich gehe nun zur Besprechung der statisch gemessenen Gleichgewichtswerte über. Es zeigt sich zunächst, daß für das Temperaturgebiet meiner Messungen die Gleichgewichtsdrucke in die Größenordnung der Dampfdrucke des Zinks fallen. Es ist deshalb von Interesse, die Dampfdruckkurve des Zinks in die Betrachtung einzubeziehen.

Leider liegt zu diesem Zweck nur eine recht alte Messung von Barus[1]) aus dem Jahre 1890 vor. Eine eigene Messung der Zinkdampfdrucke der Arbeit anzuschließen erschien nicht angebracht, da eine umfangreiche Arbeit des Herrn Dr. Braune im hiesigen Laboratorium über die Dampfdrucke des Zinks und Cadmiums bereits im Gange ist.

Die gerissene Linie in Fig. 5 (s. Tafel) stellt die Dampfdruckkurve des Zinks nach Barus dar. Zeichnen wir nun noch in Gestalt der punktierten Linie die Partialdrucke des Zinks in unserem Gleichgewicht auf, indem wir die Gleichgewichtsdrucke einfach halbieren — Zn und CO entstehen ja in äquimolekularen Mengen —, so beobachten wir, daß die Partialdrucke des Zinks bei etwa 712° die Dampfdruckkurve schneiden. Von dieser Temperatur ab tritt also im Reaktionsraume flüssiges Zink in dem Maße auf, wie der Partialdruck des Zinks den Druck des gesättigten Zinkdampfes für die betreffende Temperatur überschreitet. Hiermit ist auch eine Erklärung mehr gegeben, warum zur Einstellung der Gleichgewichtsdrucke bei den Temperaturen rund über 700° stets erheblich viel mehr Zeit erforderlich war als unter 700°, eine Tatsache, die S. 36 schon erwähnt und auch auf anderem Wege teilweise erklärt wurde. Da dem Partialdruck des Zinks im Reaktionsraum von 712° ab eine obere, nicht allzu hohe, Grenze gesetzt ist, so muß der Gleichgewichtsdruck hauptsächlich durch Bildung von Kohlenoxyd erreicht werden. Dazu muß aber mehr Substanz reagieren unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxyd und von flüssigem Zink. Die Einstellung des Drucks braucht also bei gleichbleibendem Volum des Reaktionsgefäßes über 712° bedeutend mehr Zeit als unterhalb dieser Temperatur.

Da mit der Verflüssigung des Zinks eine neue Phase im System auftritt, so sollte man erwarten, daß die Gleichgewichtskurve etwa bei der Temperatur 712° eine Unstetigkeit auf-

1) Phil. Mag. 29 150, 1890.

weist. Ohne Absichtlichkeit läßt sich eine solche in der Kurve allerdings nicht entdecken. Wohl aber tritt sie auf andere Weise zu Tage.

Nach van't Hoff ist:

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{-U}{R T^2}$$

Dies integriert ergiebt:

$$\ln K = \frac{U}{R T} + B$$

Setzen wir mit hinreichender Annäherung U für das betrachtete Temperaturgebiet konstant, so besteht eine lineare Funktion zwischen $\ln K$ und $\frac{1}{T}$, welche wir schreiben:

$$\frac{1}{T} = b \ln K + B. \quad (1)$$

Nun ist $K = \frac{p_{zn}\, p_{co}}{R^2 T^2}$, und es ergiebt sich daraus, daß

$$\frac{1}{T} = b' \cdot \ln (p_{zn} \cdot p_{co}) + B', \quad (2)$$

wo b' und B' neue Konstanten sind.[1]) Weiter besteht natürlich zwischen $(p_{zn} \cdot p_{co})$ und dem beobachteten Gesamtdruck $(p_{zn} + p_{co}) = P$ eine Beziehung, welche wir schreiben:

$$\ln (p_{zn} \cdot p_{co}) = \varphi (P).$$

Solange Zink und Kohlenoxyd beide gasförmig in äquimolekularen Mengen auftreten, ist $\varphi (P)$ sehr einfach; denn es ist $p_{zn} \cdot p_{co} = \left(\frac{P}{2}\right)^2$ und somit

1) Bei dieser Umformung wurde ein additives Glied der rechten Seite: $-2b \cdot \ln T$ mit in die Constante genommen. Dies dürfte für den Bereich der Anwendung dieser Rechnung erlaubt sein, da für die extremsten in Frage kommenden Werte von T, nämlich $T = 869°$ u. $T = 1068°$, sich $\ln T$ nur von 5.76 auf 6.96 vergrößert.

$$\ln (p_{zn} \cdot p_{co}) = 2 \cdot \ln P - 2 \cdot \ln 2.$$

Dann folgt:

$$\frac{1}{T} = b' \cdot 2 \cdot \ln P - b' \cdot 2 \cdot \ln 2 + B',$$

oder unter Einführung Brigg'scher Logarithmen und neuer Konstanten

$$\frac{1}{T} = c \cdot \log P + C. \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung, dass U konstant bleibt, gilt also bis zum Auftreten flüssigen Zinks eine lineare Beziehung zwischen $\frac{1}{T}$ und $\log P$. Sobald flüssiges Zink erscheint, ist die Bedingung $p_{zn} \cdot p_{co} = \left(\frac{P}{2}\right)^2$ nicht mehr erfüllt, vielmehr wird die Funktion $\ln (p_{zn} \cdot p_{co}) = \varphi (P)$ viel komplizierter, da die Dampfdruckformel des Zinks in die Gleichung eintritt. Eine Umformung der Gleichung (2) von $(p_{zn} \cdot p_{co})$ auf P führt dann nicht mehr zu der obigen einfachen Gleichung (3), sondern zu einer Gleichung höherer Ordnung. Stellen wir uns also die Funktion $\frac{1}{T} = f (\log P)$ unter Benutzung der experimentellen Daten von T und P graphisch dar, so fordert die obige Entwicklung, daß die entstehende Schaulinie eine Gerade sei bis zu der Temperatur, bei welcher flüssiges Zink auftritt. Von da ab muss sie einem anderen Gesetz folgen.

Die Nebenzeichnung in Fig. 5 (s. Tafel) zeigt die Übereinstimmung der Messungen mit den Forderungen der Theorie. Die coordinierten Werte von $\frac{1}{T}$ und $\log P$ für $\Theta < 700^0$ ergeben fast genau eine Gerade. Die Werte für höhere Temperaturen hingegen liegen auf einer stark gekrümmten Linie. Durch Extrapolation finden wir den Übergangspunkt der beiden Gesetzmäßigkeiten. Zu diesem Punkt gehört ein Wert von

$\Theta = 738^0$. Er liegt also um 26^0 entfernt von 712^0, dem Schnittpunkt der Zinkpartialdrucke mit der Zinkdampfdruckkurve. Bei dem rein graphischen Charakter dieser Bestimmung muss die Übereinstimmung befriedigen.

Wir wenden nun zur weiteren Prüfung der experimentellen Daten die van't Hoff'sche Gleichung der Reaktionsisochore an und berechnen aus ihr die Wärmetönungen der Reaktion für die verschiedenen Messintervalle.

$$\text{Es ist } U = - \frac{4.571 \log \frac{K_2}{K_1} \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

und

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{p_{2zn} \cdot p_{2co} \cdot T_1^2}{p_{1zn} \cdot p_{1co} \cdot T_2^2}.$$

Unterhalb 712^0, wo noch alles Zink dampfförmig, ist $p_{zn} \cdot p_{co} = (\frac{P}{2})^2$. (P = beobachteter Gleichgewichtsdruck).

$$\text{Somit ist } \frac{K_2}{K_1} = \frac{P_2^2 \cdot T_1^2}{P_1^2 \cdot T_2^2}.$$

Oberhalb 712^0 müssen wir zur Angabe der Partialdrucke die Drucke des gesättigten Zinkdampfes zu Hilfe nehmen, und die berechneten Zahlen werden also von der Richtigkeit der Barus'schen Zahlen mit abhängen. Diese geben uns den Partialdruck des Zinks, und es wird:

$$p_{co} = (P - p_{zn}),$$

und

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{p_{2zn} (P_2 - p_{2zn}) \cdot T_1^2}{p_{1zn} (P_1 - p_{1zn}) \; T_2^2}.$$

Die folgende Zahlentafel gibt die benutzten Daten und die daraus berechneten Werte von K und U wieder (Seite 44).

Aus sämtlichen Werten von U berechnet sich als Mittelwert und abgerundet

$$U_{596-795} = - 94 \text{ Cal.}$$

Zum Vergleich berechnen wir die Wärmetönung der Reaktion $ZnO + C = Zn + CO$ für 700° aus den thermochemischen Daten:

a) Berechnung für gewöhnliche Temperatur und festes Zink:

$$Zn \text{ fest} = Zn \text{ fest} + O$$
$$C \text{ Diamant} + {}^1/_2O_2 = CO + 26000\ ^1)$$

1) $Zn \text{ fest} + C \text{ Diam.} + {}^1/_2O_2 = Zn \text{ fest} + CO + 26000$
$Zn \text{ fest} + {}^1/_2O_2 = ZnO + 85500\ ^2)$
$C \text{ Diam.} = C \text{ Graphit} + 180\ ^1)$

2) $Zn \text{ fest} + C \text{ Diam.} + {}^1/_2O_2 = ZnO + C \text{ Graphit} + 85680$

Aus 1) und 2) folgt

$$ZnO + C \text{ Graphit} = Zn \text{ fest} + CO - 85680,$$

somit

$$U_{20} = -59.7 \text{ Cal.}$$

Zahlentafel VII.

Θ	T	P beobachtet mm	π_{Zn} Barus mm	p_{Zn} mm	p_{CO} mm	log K	K	U Cal
596	869	4.6	12	2.3	2.3	0.255—9	$1.8 \cdot 10^{-9}$	— 77
627	900	10.3	18	5.15	5.15	0.925—9	$8.4 \cdot 10^{-9}$	— 74
665	938	24.9	24	12.45	12.45	0.656—8	$4.5 \cdot 10^{-8}$	— 92
695	968	55.4	34	27.7	27.7	0.323—7	$2.1 \cdot 10^{-7}$	—112
729	1002	160	60	60	100	0.187—6	$1.5 \cdot 10^{-6}$	—110
756	1029	387	92	92	295	0.819—6	$6.6\ 10^{-6}$	— 98
795	1068	1253	156	156	1097	0.587—5	$3.9 \cdot 10^{-5}$	
							Mittel:	— 94 Cal.

b) Umrechnung auf 700°: Um die Reaktionsprodukte, festes Zink und gasförmiges Kohlenoxyd von 20°, in gasförmiges Zink und gasförmiges Kohlenoxyd von 700° zu verwandeln, müssen folgende Wärmemengen aufgewandt werden:

1) W. A. Roth und H. Wallasch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46 896—911, 1913.

2) Woods, Lieb. Ann. 84 138 1852.

1. Für das Zink:

Spezifische Wärmen[1])

Zn fest:	20—100°	7,48 cal/g
	100—300°	21,00 „
	300—420°	14,64 „
Zn flüssig:	420—700°	56,00 „
		Summe: 99,12 cal/g
	oder	6450 cal/mol
Schmelzwärme[2])		1820 „
Verdampfungswärme[3])		33700 „
Das Zink verbraucht:		41970 cal/mol = 42 Cal.

2. Für das Kohlenoxyd:

Aus der Formel der spezifischen Wärme für das Kohlenoxyd

$$Cv = 4{,}5 + 0{,}0006\ T$$

berechnet sich der Aufwand für das Kohlenoxyd zu

$$3630 \text{ cal} = 3{,}6 \text{ Cal.}$$

Es werden also für Zink und Kohlenoxyd insgesamt verbraucht

$$45\,600 \text{ cal} = 45{,}6 \text{ Cal.}$$

Zur Reaktion bei 20° wurden verbraucht 59,7 Cal.
Die beiden Werte ergeben addiert 105,3 Cal.

Um hieraus die Wärmetönung U_{700} zu bekommen, müssen wir die Wärmemenge subtrahieren, die nötig ist, um die Ausgangsstoffe Zinkoxyd und Graphit von 20° auf 700° zu erwärmen. Diese Wärmemenge ist im folgenden berechnet:

1. Für das Zinkoxyd: Die spezifische Wärme des Zinkoxyds beträgt nach Regnault[4]) zwischen 17° und 98° c = 0,1248. Schätzen wir danach die mittlere spezifische

1) Sämtliche Zahlen aus Landolt-Börnstein.

2) Heycock und Neville Journ. Chem. Soc. 71 383, 1897.

3) Nach Greenwood Z. phys. Ch. 76, 484, aus λ_{1100} mit den spez. W. umgerechnet. Spez. W. d. flüss. Zn zwischen 700° und 1100° angenommen zu 0,25.

4) Vergl. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. 3, 789, 1864/65.

Wärme des Zinkoxyds zwischen 20° und 700° zu 0,17, so verbraucht ein Grammmolekül Zinkoxyd von 20—700° 9,0 Cal.

2. Für den Graphit: Aus einer Reihe von Messungen von H. F. Weber[1]) berechnete ich mir eine mittlere Molekularwärme zwischen 0° und 700° von C = 4,2. Dann verbraucht der Graphit 2,9 Cal.

Insgesamt verbrauchen also Zinkoxyd und Graphit 11,9 Cal. Dies von der oben berechneten Zahl von 105,3 Cal subtrahiert, ergibt den numerischen Wert der Wärmetönung bei 700° zu 93,4 Cal.

Es ist also abgerundet

$$U_{700} = -93 \text{ Cal.}$$

Aus den Gleichgewichtsmessungen wurde als Mittelwert berechnet:

$$U_{700} = -94 \text{ Cal.}$$

Wertvoller als diese — wenn auch recht gute — Übereinstimmung mit dem genannten aus den sehr schwankenden Daten der gesamten Messungen sich ergebenden Mittelwert ist die Übereinstimmung mit der aus den Gleichgewichten für 665° und 695° berechneten Wärmetönung

$$U_{665-695} = -92 \text{ Cal,}$$

weil nämlich diese letztere Zahl als die sicherste von allen berechneten zu betrachten ist. Denn die tiefer liegenden Werte leiden begreiflicherweise leicht an Fehlern, weil bei den kleinen Drucken die Meßfehler prozentual einen großen Einfluß haben. Die höher liegenden Werte aber hängen nicht nur von meinen Messungen, sondern gleichzeitig von denen von Barus ab, die sicher erhebliche Fehler[2]) aufweisen.

Es bleibt mir nunmehr noch übrig, den in der Einleitung angeknüpften Faden wieder aufzunehmen, und die dort ge-

1) Pogg. Ann. 154 367 553 1875.

2) Eine Berechnung der Verdampfungswärmen des Zinks aus verschiedenen Teilen der Kurve von Barus ergab sehr unregelmäßige Werte.

stellte Frage nach dem Verhältnis der Reduktion des Zinkoxyds zu der des Kaliumkarbonats zu beantworten.

Hierzu ist es nötig, die Ergebnisse der Arbeit von Specketer kurz anzuführen.

Specketer stellte zunächst auf analytischem Wege fest, daß eine stufenweise Reduktion des Kaliumkarbonats im Sinne der Gleichungen S. 4 wohl ausgeschlossen ist, daß vielmehr die Gleichung gilt:

$$K_2CO_3 + 2C = K_2O + 3CO.$$

Ferner gelang es Specketer, die Untersuchungen Rengades zu bestätigen und an synthetisch bereitetem reinen Kaliumoxyd den Nachweis zu erbringen, daß bereits bei 400—500° eine Zersetzung des Kaliumoxyds nach der Gleichung

$$2K_2O = K_2O_2 + 2K$$

stattfindet. Kaliumoxyd ist also bei 1000° nicht mehr beständig, und eine stufenweise Reduktion des Kaliumkarbonates ist unmöglich.

Specketer wandte dann mehrere Methoden an, um die Reduktionstemperatur des Kaliumkarbonats bei Atmosphärendruck zu ermitteln.

Er erhitzte seine Substanz bestimmte Zeiten auf verschiedene konstante Temperaturen und stellte maßanalytisch das erste Auftreten des metallischen Kaliums und dessen Menge fest. Er fand den Beginn der Reaktion bei etwa

1100°.

Bei einer anderen Methode erhitzte er die Substanz im geschlossenen mit Gasentbindungsrohr versehenen Tiegel und stellte den Punkt fest, wo die Zahl der Gasblasen, die beim Erhitzen aus dem Tiegel austraten, und eine Absperrung zu überwinden hatten, plötzlich zu steigen begann.

Auf diese Weise fand er die beginnende Reduktion bei

1095—1100°.

Die dritte Methode war die thermische Analyse und wurde mit dem gleichen Apparat ausgeführt, wie er bei mir beschrieben ist. Natürlich wurde mit diesem Apparat auch bei verschiedenen Drucken gearbeitet und folgende zusammengehörigen Werte für Drucke und Reduktionstemperaturen gefunden:

P	t	Diff.	U
mm			
757	1098		
253	1040	58	—325000 cal
84	985	55	—315000 „
27	929	56	—286000 „
		Mittel	—309000 cal

Der Tabelle sind die Temperaturdifferenzen, sowie die nach van't Hoff berechneten Wärmetönungen beigegeben. Das Verhältnis zweier aufeinander folgender Drucke ist konstant. Gemäß den Ausführungen S. 23 sind also nach unten fallende Temperaturdifferenzen zu erwarten, besonders da U, wie sogleich angegeben werden wird, auf Grund der spezifischen Wärmen mit fallender Temperatur wachsen sollte. Die Differenzen sind dagegen annähernd konstant. Die von Specketer berechneten Wärmetönungen weisen zwar keinen so enormen Gang auf, wie die, die aus meinen thermischen Analysen sich ergaben, doch ist auch hier ein Gang nicht zu verkennen. Specketer berechnet aus den thermo-chemischen Daten für die Reaktion

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$$

und für Zimmertemperatur eine Wärmetönung von

$$U_{20} = -235600 \text{ cal},$$

für 1000° eine solche von

$$U_{1000} = -217290 \text{ cal}.$$

Dem gegenüber steht der aus den Messungen berechnete Mittelwert von — 309000 cal. Den großen Unterschied erklärt Specketer aus der Unsicherheit seiner Umrechnung mit

den spezifischen Wärmen auf 1000°. Es erscheint aber kaum möglich, daß durch bessere Kenntnis der spezifischen Wärmen und dadurch ermöglichtes genaueres Rechnen diese gewaltige Lücke ausgefüllt werden kann.

Die Ergebnisse Specketers zeigen demnach zwar nicht im selben Grade, aber wohl qualitativ genau die gleichen Schwächen wie meine aus den thermischen Analysen berechneten Zahlen. Bedenkt man, daß die Methoden Specketers durchweg geschwindigkeitmessende sind, so ist die Annahme vollauf berechtigt, daß mit den Reduktionstemperaturen Specketers Gleichgewichte ebenso wenig gemessen wurden, wie bei den von mir anfänglich verwendeten Methoden.

Ein Versuch, das Nernst'sche Theorem anzuwenden, um den in der Einleitung angebahnten Vergleich zwischen den Reduktionen des Kaliumkarbonats und des Zinkoxyds an Hand der Ergebnisse beider Arbeiten exakt durchzuführen, würde daher zu keinem irgendwie gesicherten Ergebnis führen und scheidet also aus.

Trotzdem lassen sich wenigstens rohe Angaben über die Lage der Gleichgewichte der Kaliumreduktion machen. Da das Kaliumkarbonat bei der Reaktion flüssig auftritt, ist die Geschwindigkeit derselben sicher größer als die der Reduktion des Zinkoxyds. Der Unterschied zwischen den Temperaturen der technischen Reduzierbarkeit und denen des Gleichgewichts ist also wesentlich kleiner anzunehmen, als beim Zink. Die im Vergleich zu meinen Resultaten bessere Anwendbarkeit der van't Hoffschen Gleichung auf Specketers Zahlen spricht ebenfalls für diese Annahme. Da nun die gefundenen technischen Reduktionstemperaturen beim Kaliumkarbonat ohnehin schon etwa 80° höher liegen, als beim Zinkoxyd, so ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Gleichgewichtstemperaturen der Kaliumreduktion mit Kohlenstoff erheblich, d. h. etwa 150° höher liegen als die entsprechenden beim Zink.

Dies stimmt wenig zu der Überschlagsrechnung, die mit dem Nernstschen Theorem in der Einleitung ausgeführt wurde,

und welche ergab, daß die Reduktionstemperaturen von Zinkoxyd und Kaliumkarbonat nicht weit von einander liegen dürften. Es ist zu bedenken, daß es sich nur um eine Überschlagsrechnung[1]) handelte, und daß die angewandte Näherungsformel nicht in allen Fällen ihre Geltung behält.

1) Die chemischen Konstanten sind nicht genau bekannt, desgleichen die Verdampfungswärmen bei Zimmertemperatur, welche zur genauen Kenntnis der Wärmetönungen nötig wären.

Zusammenfassung.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit sei im Folgenden kurz zusammengefaßt. Es wurden die Temperaturen der technischen Reduzierbarkeit des Zinkoxyds mit Kohlenstoff bei verschiedenen Drucken nach drei Methoden mit guter Übereinstimmung gemessen. Es wurde festgestellt, daß die ermittelten Daten keine Gleichgewichte darstellen. Vielmehr tritt die technische Reduktion infolge zu geringer Geschwindigkeit der Reaktion erst bei einer weit über dem Gleichgewicht gelegenen Temperatur ein. Die wahren Reduktionsgleichgewichte wurden bei Temperaturen zwischen 596° und 795° manometrisch gemessen. Hierzu wurde ein Kompensationsmanometer aus Quarzglas mit flüssigem Blei benutzt, dessen Stellung mit Hilfe eines Schwimmers abgelesen werden konnte. Es wurde qualitativ die sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit konstatiert und wahrscheinlich gemacht, daß die Gegenwart von Wasser für den Fortgang der Reaktion wesentlich ist.

Die Zahlenwerte der Gleichgewichtsmessungen befanden sich in hinreichender Übereinstimmung mit der van't Hoffschen Gleichung der Reaktionsisochore. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf die von Specketer mit Hilfe geschwindigkeitmessender Methoden gefundenen Reduktionstemperaturen des Kaliumkarbonats mit Kohlenstoff angewandt. Es ergab sich mit ziemlicher Sicherheit, daß auch diese Messungen keine Gleichgewichte wiedergeben, daß vielmehr die Gleichgewichte unter den gemessenen Temperaturen liegen, jedoch merklich höher als die entsprechenden Gleichgewichte für Zink.

Die vorliegende Arbeit wurde im Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule in Hannover ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Bodenstein in Hannover

sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine stets gern gewährte aufopfernde Hilfe bei der Ausführung meinen herzlichsten Dank.

Herrn Prof. Dr. Thiel in Marburg

danke ich herzlich für die Förderung und das Interesse, welche er meiner Arbeit bei der Annahme derselben durch die Marburger Universität angedeihen ließ.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Christian Schubart, wurde am 22. Juni 1885 zu Frankfurt a. M. als Sohn evangelischer Eltern geboren. Ich bin sächsischer Staatsangehörigkeit. Nachdem ich zwei Jahre durch Privatunterricht und ein Jahr auf der Wöhlerschule in Frankfurt vorbereitet worden war, besuchte ich von Ostern 1893 bis Herbst 1896 das Humanistische Städtische Lessing-Gymnasium zu Frankfurt. Mein Vater, damals Gesanglehrer am Dr. Hoch'schen Konservatorium in Frankfurt, wechselte zweimal den Ort seiner Tätigkeit, und ich besuchte infolgedavon die Gymnasien zu Karlsruhe i. B. (Herbst 1896 bis Ostern 1899) und Bremen (Ostern 1899 bis Ostern 1902). Die letzten drei Schuljahre verbrachte ich auf dem Gymnasium zu Höxter a. d. Weser, welches ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich genügte sodann meiner Dienstpflicht beim Infanterie-Regiment 82 in Göttingen, wo ich mich gleichzeitig als Studierender der Chemie einschreiben ließ. Ich studierte von Herbst 1906 bis Herbst 1907 in Freiburg i. B., sodann bis Ostern 1909 in Marburg. Von Ostern 1909 bis Herbst 1914 war ich an der Technischen Hochschule in Hannover immatrikuliert, wo ich auch die vorliegende Arbeit ausführte. Infolge wiederholter Erkrankung meiner Lunge mußte ich mein Studium zweimal längere Zeit unterbrechen, nämlich von Januar bis Oktober 1910 und vom November 1911 bis zum April 1912. Das Examen Rigorosum bestand ich in Marburg am 3. März 1914.

Meine akademischen Lehrer, denen ich ein dankbares Andenken bewahre, waren:

In Göttingen: Klein, Simon, Verworn, Hilbert, Kötz, Liebisch, Riecke.

In Freiburg: Deecke, Gattermann, Koenigsberger, Lenhard, G. Meyer, Meigen, Trautz.

In Marburg: Zincke, Schaum, Fries, Oestreich, Kayser, Bauer, Schwantke, Richarz, Rade.

In Hannover: Seubert, Eschweiler, Bodenstein, Behrend, Ost, Bergius, Keppeler, Kohlrausch, Klein, Wieghardt, Stille, Leithäuser, Decker, Jänecke, Precht, v. Wiese.